

Brenta

1908.

—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° 59

QUELQUES SELS DE PIPÉRAZINE

THÈSE

*Présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie
de Montpellier*

le juillet 1908

PAR

RENÉ BRENTA

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE D'ALGER
(Chimie, 1^{er} Prix, Médaille d'argent, 1904)

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER
(Chimie, 1^{er} Prix, Médaille d'argent, 1907 — Micrographie 1^{er} Prix, Médaille d'argent, 1907)

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Montpellier
(MENTION PHARMACIE)

JURY : { MM. JADIN, professeur, *Président*.
ASTRE, professeur.
ASTRUC, agrégé.



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET ROUMÉGOUX, RUE VIEILLE-INTENDANCE

—
1908

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (I. P. ) DIRECTEUR.. *Physique.*

L. COURCHET (I. P. ). } Histoire naturelle des médicaments
Botanique.

C. ASTRE (I. P. ). *Chimie générale.*

L. PLANCHON (I. P. ) Matière médicale.

F. JADIN (I. P. )... Pharmacie.

H. IMBERT (I. P. )..... *Chimie analytique et toxicologie.*

H. FONZES-DIACON (I. P. ).. *Chimie minérale.*

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. GAUCHER, (I. P. ☉), ch. de c. . { Botanique cryptogamique.
Zoologie.

ASTRUC (A. ) , chargé de cours. { *Minéralogie et Hydrologie.*
Pharmacie galénique.

TARBOURIECH (A.) , ch. de c. *Chimie biologique.*

AGRÉGÉS

MM. GAUCHER (I. P. ).

ASTRUC (A )

TARBOURIECH (A. ).

Secrétaire: IZARD (I. P. ).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE GEORGES

A MON PERE ET A MA MÈRE

Faible témoignage de ma grande affection.

MEIS ET AMICIS

R. BRENTA.

A mon Président de Thèse,

Monsieur le Professeur JADIN

A Monsieur le Professeur ASTRE

A Monsieur le Professeur agrégé ASTRUC

Hommage respectueux.

R. BRENTA

A MES MAITRES

de l'École de Médecine et de Pharmacie d'Alger

A MES MAITRES

de l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

R. BRENTA.

AVANT-PROPOS

Je n'aborderai pas le sujet de cette thèse sans me faire un devoir d'affirmer ma bien vive reconnaissance à mes Maîtres de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier, pour la bienveillance qu'ils n'ont cessé de me témoigner durant mon séjour, hélas trop court, auprès d'eux.

Qu'il me soit permis tout d'abord de remercier M. le professeur Jadin, du grand honneur qu'il me fait aujourd'hui d'accepter la Présidence de ma Thèse. Je ne saurai oublier l'accueil bienveillant qu'il me réserva, non plus que ses leçons, qui me furent d'un si profitable enseignement.

Que M. le professeur Astre me permette de lui affirmer toute ma gratitude pour les constants encouragements qu'il me prodigua et qui me furent d'un si précieux secours.

M. le professeur agrégé Astruc m'admit dans son laboratoire; c'est sous sa direction, grâce à ses bons conseils, et à l'intérêt manifeste qu'il m'a porté, que j'ai pu obtenir les résultats de ce travail. Ses leçons de tous les instants, qui m'ont fait apprendre et aimer la chimie, seront pour moi d'un impérissable souvenir.

Je suis heureux de pouvoir lui affirmer publiquement en ce jour mon immuable reconnaissance.

INTRODUCTION

En 1843, Cloëz obtenait, par l'action de l'ammoniaque sur le bromure d'éthylène, un produit qu'il nommait acétyliaque (1).

W. Hoffmann, en 1858, établissait la formule de constitution de l'acétyliaque de Cloëz, qu'il affirmait être la diéthylène diamine (2).

Schreiner, en 1878, retirait du liquide testiculaire un corps cristallisé : la spermine, à fonction basique.

Dans le but de reproduire la base de Schreiner, Ladenburg et Abel (3) faisaient agir la chaleur sur le chlorhydrate d'éthylène diamine ; ils obtenaient, en élevant la température vers 250°, une base cristallisée qu'ils appelaient éthylène imine et qu'ils considéraient comme semblable à la spermine.

En 1871, W. Hoffmann (4) démontrait la complète identité de la diéthylène diamine avec les produits que le commerce vendait sous les noms successifs de pipérazidine et pipérazine.

M. Majert et A. Schmidt reprenaient cette étude quelques mois plus tard (5) et affirmaient l'identité de la diéthylène diamine d'Hoffmann avec l'éthylène imine de Ladenburg et Abel ; ils en différenciaient nettement la spermine de Schreiner.

(1) C. R. 1843, p. 213.

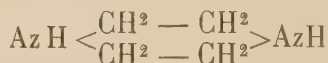
(2) C. R. t. 46, p. 255.

(3) D. ch. G., t. 21, p. 758-2706. *Bull. Soc. Chim.* (2°) t. 50, p. 443. (3°) t. 1, p. 339

(4) D. ch. G., t. 23, p. 3297-3711-3723. *Bull. Soc. Chim.* (3°) t. 3, p. 678 ; t. 6, p. 48-49.

(5) D. ch. G., t. 23, p. 3718 ; t. 24, p. 241. *Bull. Soc. Chim.* (3°) t. 6, p. 51-453.

La pipérazine ou diéthylène diamine de formule



est une base énergique biacide, qui cristallise de l'alcool chaud en lamelles rhomboïdales incolores.

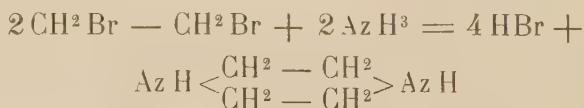
Elle est très hygroscopique et se carbonate rapidement au contact de l'air.

Son affinité pour l'eau est grande; elle forme un hydrate $\text{C}^4 \text{H}^{10} \text{Az}^2, 6\text{H}^2 \text{O}$ qui fond à 44° , bout à 130° , et retient avec énergie son eau de cristallisation, même après dessiccation sur la potasse fondue.

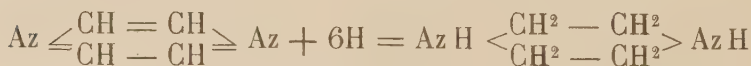
La pipérazine pure anhydre entre en fusion à 104° et en ébullition à 146° ; elle est très soluble dans l'eau; sa solution est à peu près insipide, non caustique, et possède une très légère odeur ammoniacale; la pipérazine est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Les modes d'obtention de la pipérazine sont nombreux; voici les principaux :

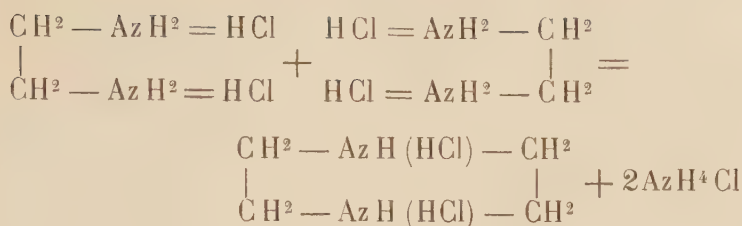
1° Action de l'ammoniaque sur le bromure d'éthylène (Cloëz).



2° Hydrogénation de la pyrazine au moyen de l'alcool et du sodium.



3° Action de la chaleur sur le chlorydrate d'éthylène diamine (Ladenburg et Abel).



La pipérazine est une base monoacide à la phtaléine du phénol et biacide à l'hélianthine A ; c'est-à-dire qu'une molécule d'acide monobasique sature une molécule de pipérazine en présence du premier réactif colorant, et que deux molécules du même acide sont nécessaires pour amener le virage du second.

Berthelot (1) démontra, après les travaux de Colson et Darzens (2), que pour les diamines et les bases polyvalentes les chaleurs de neutralisation par les acides sont très inégales.

Il appliqua aux polyamines, et à la pipérazine en particulier, la méthode basée sur les mêmes principes que ceux employés dans l'étude des acides à valences multiples et inégales (acide phosphorique); il montra que l'existence des valences inégales peut être mise en lumière par l'emploi des réactifs colorants tels que l'hélianthine A et la phtaléine du phénol; il montra, en outre, que la comparaison des résultats observés en présence de la phtaléine et de l'hélianthine permettait de calculer non seulement le poids de la diamine en solution, mais encore celui de l'acide qui lui est combiné.

M. Astruc (3) étendit ces données alcalimétriques à la propylène diamine et aux diamines en général.

La bibasicité de la pipérazine laissait supposer la possibilité

(1) C. R., t. 129, p. 695.

(2) C. R., t. 128, p. 250.

(3) Astruc, Thèse de pharmacien supérieur, Montpellier, 1900, p. 24.

de la formation de deux séries de sels dans ses combinaisons avec les acides.

1° Sels à une molécule d'acide pour une de pipérazine ;

2° Sels à deux molécules d'acide pour une de pipérazine.

Quelques-uns de ces sels sont connus : le bichlorhydrate (1), le bisulfate (2), le chloroplatinate (3), le chloromercurate, l'iodomercurate (4), l'iodobismuthate, l'acétate (2), l'urate (2), le méthylarsinate (5), le benzoate (6), le salicylate (6), le glycérophosphate (7), le phénolate.

J'ai voulu, dans ce modeste travail, étudier les sels que peut donner la pipérazine avec les acides les plus importants ; pour établir leur formule, je me suis appuyé non seulement sur les données chimiques qui me permettaient de doser les acides entrés en combinaison, mais j'ai encore demandé aux réactions alcalimétriques et acidimétriques de confirmer mes résultats.

Les réactifs colorants que j'ai utilisés pour mes essais sont :

1° L'hélianthine A, qui fournit une liqueur rose en présence d'un acide fort et vire au jaune lorsque la liqueur est alcaline. Ce réactif n'est nullement influencé par les acides faibles.

2° La phtaléine du phénol qui demeure incolore en liqueur acide, même si l'acidité est due à un acide faible et qui vire au rose en liqueur alcaline.

J'ajouterai que l'étude des sels de pipérazine n'est pas dépourvue de portée pratique ; cette base organique occupe, en

(1) Berthelot, C. R., t. 129, p. 695.

(2) M. Majert et Schmidt. D. ch. G., t. 23, p. 3718. *Bull. Soc. Chim.* (3^e) t. 6, p. 458.

(3) Hertz, D. ch. G., t. 30, p. 1584. *Bull. Soc. Chim.* (3^e), t. 18, p. 1108.

(4) Burdinat, Thèse doctorat en pharmacie, Montpellier, 1907, p. 43.

(5) Astruc, *Bull. Soc. Chim.*, 1905 (3^e), t. 33, p. 803 et 839

(6) *Id.*, *ibid.*, 1906 (3^e), t. 35, p. 169.

(7) Astruc, C. R., t. 140, p. 727, 1905.

effet, une grande place dans la thérapeutique, grâce à son importante propriété de former avec l'acide urique un sel soluble dans 50 parties d'eau à 17° alors que, de tous les sels de l'acide urique connus avant lui, l'urate de lithine, qui ne se dissout que dans 378 parties d'eau à 19°, était le plus soluble.

Lors d'une communication de M. Aubouy (1) à la Société chimique de France (section de Montpellier), sur quelques sels de Pyramidon (monosulfate, disulfate, monoazotate, biphosphate de pyramidon, etc.) M. Astruc (2) fit observer qu'avec la pipérazine il avait également obtenu «un bisulfate monopipérazinique et un diphosphate de monopipérazine comparables aux sels ci-dessus préparés par M. Aubouy».

Lorsque M. le professeur agrégé Astruc, mon maître, me proposa de faire une étude plus complète des sels de pipérazine, j'ai accepté ce sujet de pharmacie chimique avec le plus grand empressement.

Dans ce travail, j'ai cru devoir classer les sels obtenus d'après les acides entrés en combinaison. C'est ainsi que, dans le 1^{er} chapitre, j'étudie les sels d'acides halogénés, puis les sels d'acides de la deuxième famille, ensuite les sels d'acides de la troisième famille ; enfin, dans un dernier chapitre, j'ai rangé les quelques sels organiques que j'ai obtenus.

(1) Aubouy, *Bull. Soc. Chim.* (4^e), t. 1, p. 435, 1907.

(2) Astruc, *Bull. Soc. Chim.*, (4^e) t. 1, p. 436, 1907.

QUELQUES SELS

DE

PIPÉRAZINE

CHAPITRE PREMIER

Sels de Pipérazine d'acides de la première famille

FLUORHYDRATES DE PIPÉRAZINE

La pipérazine se combine à l'acide fluorhydrique pour donner deux sels : le monofluorhydrate et le bifluorhydrate.

MONOFLUORHYDRATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Le monofluorhydrate de monopipérazine est un sel obtenu par double décomposition entre le fluorure d'argent et le monochlorhydrate de pipérazine.

Le chlorure d'argent précipité est séparé par filtration ; la liqueur filtrée est concentrée par évaporation au bain-marie puis abandonnée à cristallisation à l'obscurité.

Ce corps cristallise avec une molécule d'eau en petits cristaux de formule $\text{HFl} (\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2), \text{H}^2\text{O}$; ils sont de couleur gris sale et noircissent à la lumière.

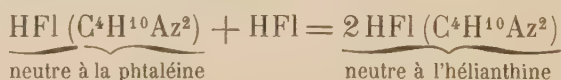
Ce sel, conservé dans un flacon bouché au liège, a absorbé de l'eau et, six mois après sa préparation, il présentait l'aspect d'une pâte semi-fluide au milieu de laquelle on pouvait encore voir quelques petits cristaux.

Propriétés. — Sel soluble dans l'eau : 1 gr. en dissout 0 gr. 95 à 20°. Peu soluble dans l'alcool : 1 gr. en dissout 0 gr. 20 à 20°.

Ce sel ne précipite pas par le nitrate d'argent ; il donne avec l'iodure de potassium iodé un précipité gris noirâtre, soluble dans les acides, soluble à chaud ; avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc, soluble à chaud ; avec le sulfate de cuivre un précipité léger, soluble dans les acides ; avec l'acide picrique un précipité jaune paille, soluble à chaud ; avec le chlorure de baryum un précipité blanc, insoluble dans les acides ; avec le bichlorure de mercure un précipité blanc, soluble dans les acides ; avec le chlorure de platine, un précipité jaune, soluble à chaud.

Réaction alcalimétrique. — Corps neutre à la phtaléine, alcalin à l'hélianthine.

Une molécule d'acide fluorhydrique neutralise à l'hélianthine une molécule de monofluorhydrate de pipérazine. L'équation suivante l'exprime :



Cette réaction peut être considérée comme donnant des résultats quantitatifs.

Ex. : Prise d'essai = 0,143 ; trouvé = 0,141.

DIFLUORHYDRATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Sel obtenu comme le monofluorhydrate par double décomposition entre le fluorure d'argent et le dichlorhydrate de pipé-

razine. Il cristallise avec une molécule d'eau en cristaux blancs de formule $2 \text{HFl}(\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2), \text{H}^2\text{O}$.

Ce corps s'altère à la lumière et à l'air, la périphérie des cristaux noircit.

Propriétés. — Sel soluble dans l'eau : 1 gr. en dissout 0 gr.40 à 20°. Peu soluble dans l'alcool : 1 gr. en dissout 0 gr.18; entre en fusion aqueuse vers 80°; charbonne vers 950°. Ce sel ne précipite pas par le nitrate d'argent ni par l'iodure de potassium iodé; avec tous les autres réactifs, il se comporte comme le monofluorhydrate.

Réaction acidimétrique. — Corps acide à la phtaléine, neutre à l'hélianthine. Une molécule de potasse neutralise à la phtaléine une molécule de bifluorhydrate, selon l'équation qui suit :



Cette réaction est quantitative.

Ex. : Prise d'essai = 0,90 ; trouvé = 0,90.

CHLORHYDRATES DE PIPÉRAZINE

L'acide chlorhydrique se combine à la pipérazine pour donner deux chlorhydrates : le monochlorhydrate et le bichlorhydrate.

MONOCHLORHYDRATE MONOPIPERAZINIQUE



Ce sel s'obtient par l'union d'une molécule d'acide chlorhydrique et d'une molécule de pipérazine en solution aqueuse; le mélange est concentré par évaporation au bain-marie, puis abandonné à cristallisation.

On obtient un sel cristallisé avec une molécule d'eau en faisceaux convergents rayonnés de formule : $\text{HCl}(\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2), \text{H}^2\text{O}$.

Ces cristaux retiennent en outre de l'eau d'interposition qu'ils perdent assez facilement ; une simple exposition dans l'exciccateur à acide sulfurique change leur aspect : tout d'abord ils diminuent de transparence, puis s'effleurissent totalement ; au bout de quatre à cinq jours le corps complètement anhydre constitue une poudre blanche de formule $\text{HCl} (\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2)$.

Dosages pondéraux du chlore à l'état de chlorure d'argent :

Théorie pour

$\text{HCl} (\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2)$. Pm = 122,5 Chlore % = 28,97

$\text{HCl} (\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2), \text{H}_2\text{O}$. Pm = 140,5 Chlore % = 25,26

Trouvé : 1° Prise d'essai = 0,321 ; Ag Cl trouvé = 0,317, ce qui correspond à chlore o/o = 24,46. — Cristaux retenant de l'eau d'interposition.

2° Prise d'essai = 0,164 ; Ag Cl trouvé = 0,168, ce qui correspond à chlore o/o = 25,34. — Sel recristallisé dans l'alcool.

3° Prise d'essai = 0,177 ; Ag Cl trouvé = 0,192, ce qui correspond à chlore o/o = 26,83. — Sel partiellement effleuri.

4° Prise d'essai = 0,162 ; Ag Cl trouvé = 0,186, ce qui correspond à chlore o/o = 28,40. — Sel paraissant totalement effleuri.

5° Prise d'essai = 0,156 ; Ag Cl trouvé = 0,181, ce qui correspond à chlore o/o = 28,69. — Sel totalement effleuri.

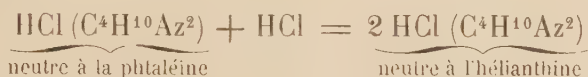
Propriétés. — Sel très soluble dans l'eau : 1 gramme en dissout 2 gr. 90 à 20°. Soluble dans l'alcool : 1 gramme en dissout 0 gr. 65. Entre en fusion aqueuse à 138° ; fond à 220° ; charbonne à 290°.

Ce sel donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque ; avec l'iodure de potassium iodé un précipité noirâtre, soluble dans les acides, soluble à chaud ; avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc, soluble à chaud ; avec l'acide picrique un précipité jaune paille, soluble

à chaud ; avec le bichlorure de mercure un précipité blanc, soluble dans les acides ; avec le chlorure de platine un précipité jaune, soluble à chaud ; avec le sulfate de cuivre un précipité soluble dans les acides.

Réaction alcalimétrique.— Corps neutre à la phtaléine, alcalin à l'hélianthine.

Une molécule d'acide chlorhydrique neutralise à l'hélianthine une molécule de monochlorhydrate de pipérazine, selon l'équation suivante :



Cette réaction peut servir au dosage.

Ex. : Prise d'essai = 0,189 ; trouvé = 0,187.

BICHLORHYDRATE MONOPIPÉRAZINIQUE



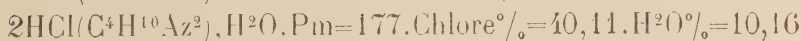
Corps déjà connu.

L'union de deux molécules d'acide chlorhydrique et d'une molécule de pipérazine donne le bichlorhydrate de pipérazine dont l'obtention est identique à celle du monochlorhydrate.

Ce sel cristallise avec une molécule d'eau, en aiguilles allongées ; exposé dans la cloche à acide sulfurique, il ne change pas d'aspect ; il ne perd son eau de cristallisation qu'à l'étuve à 110° et constitue alors une poudre blanche de formule $2 \text{HCl} (\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2)$; j'ai indiqué plus haut que le monochlorhydrate, au contraire, s'effleurit à l'exsiccateur à la température ordinaire.

Dosages du chlore :

Théorie pour



Trouvé : 1° Prise d'essai = 0,306; Ag Cl trouvé = 0,495, ce qui correspond à chlore o/o = 40,01. — Corps cristallisé.

2° Prise d'essai = 0,216; Ag Cl trouvé = 0,350, ce qui correspond à chlore o/o = 40,08. — Corps exposé au dessiccateur.

3° Prise d'essai = 0,209; Ag Cl trouvé = 0,377, ce qui correspond à chlore o/o = 44,62. — Corps maintenu à l'étuve vers 110°.

A l'étuve, entre 100 et 110°, ce sel a perdu 10,12 o/o de son poids, ce qui correspond à sa teneur en eau.

Propriétés. — Sel soluble à 20° dans deux fois son poids d'eau. Peu soluble dans l'alcool: 1 gramme en dissout 0 gr. 20; charbonne à 192°; fond à 305°.

Ce sel ne précipite pas par l'iodure de potassium iodé ni par le sulfate de cuivre; il donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque; avec le sous-acétate de plomb un précipité soluble à chaud; avec l'acide picrique un précipité jaune paille, soluble à chaud; avec le chlorure de platine un précipité jaune, soluble à chaud.

Réaction acidimétrique. — Corps acide à la phtaléine, neutre à l'hélianthine.

Une molécule de potasse neutralise à la phtaléine une molécule de bichlorhydrate, ainsi que l'indique l'équation suivante :



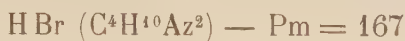
Cette réaction peut être quantitative.

Ex. : Prise d'essai = 0,197; trouvé = 0,196.

BROMHYDRATES DE PIPÉRAZINE

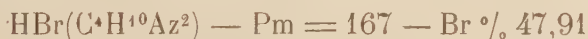
L'acide bromhydrique, dans les mêmes conditions que l'acide chlorhydrique, se combine à la pipérazine pour donner deux sels : le monobromhydrate et le bibromhydrate.

MONOBROMHYDRATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Sel obtenu comme le monochlorydrate par l'union en solution aqueuse d'une molécule d'acide bromhydrique et d'une molécule de pipérazine. Ce corps cristallise en paillettes anhydres de formule $\text{H Br (C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2)$; ces cristaux retiennent une petite quantité d'eau d'interposition.

Dosages pondéraux du brome à l'état de bromure d'argent :
Théorie pour



Trouvé : 1° Prise d'essai = 0,291 ; Ag Br trouvé = 0,315, ce qui correspond à brome $\% = 46,04$. — Cristaux retenant de l'eau d'interposition.

2° Prise d'essai = 0,186 ; Ag Br trouvé = 0,206, ce qui correspond à brome $\% = 47,12$. — Corps exposé au dessiccateur, 6 heures.

3° Prise d'essai = 0,210 ; Ag Br trouvé = 0,235, ce qui correspond à brome $\% = 47,61$. — Corps exposé au dessiccateur, 12 heures.

Propriétés. — Sel très soluble dans l'eau : 1 gr. en dissout 2 gr. 03 à 20°. Peu soluble dans l'alcool : 1 gr. en dissout 0 gr. 16 ; fond à 215°.

Ce sel donne avec le nitrate d'argent un précipité soluble difficilement dans l'ammoniaque ; avec l'iodure de potassium

iodé un précipité gris, noirâtre, soluble dans les acides, soluble à chaud; avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc, soluble à chaud; avec le sulfate de cuivre un précipité bleuâtre, soluble dans les acides; avec l'acide picrique un précipité jaune, soluble à chaud; avec le bichlorure de mercure un précipité soluble dans les acides; avec le chlorure de platine un précipité jaune, lent à se former, soluble à chaud.

Réaction alcalimétrique. — Corps neutre à la phtaléine, alcalin à l'hélianthine.

Une molécule d'acide bromhydrique neutralise à l'hélianthine une molécule de monobromhydrate selon l'équation suivante :



Cette réaction est quantitative.

Ex.: Prise d'essai = 0,278; trouvé = 0,276.

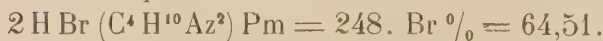
BIBROMHYDRATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Préparation identique à celle du bichlorhydrate. Ce sel cristallise avec une molécule d'eau en aiguilles transparentes, très légèrement colorées en jaune; un séjour à l'étuve à 100° lui fait perdre son eau de cristallisation.

Dosages du Brome :

Théorie pour



Trouvé: 1° Prise d'essai = 0,265; Ag Br trouvé = 0,370, ce qui correspond à brome % = 59,41. — Cristaux retenant de l'eau d'interposition.

2° Prise d'essai = 0,165; Ag Br trouvé = 0,232, ce qui

correspond à brome % = 60,08. — Cristaux exposés au dessiccateur.

3° Prise d'essai = 0,305 ; Ag Br = 0,462, ce qui correspond à brome % = 64,45. — Corps maintenu à l'étuve à 100°.

Ce corps, après un séjour de 12 heures à l'étuve entre 100° et 105°, a perdu 6,37 o/o d'eau de cristallisation.

Propriétés. — Sel soluble dans l'eau : 1 gr. en dissout 0 gr. 80 à 20°. Peu soluble dans l'alcool, 1 gr. en dissout 0 gr. 16; fond à 310°.

Ce sel ne précipite pas par l'iodure de potassium iodé, ni par le sulfate de cuivre, ni par le bichlorure de mercure ; il donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc, soluble difficilement dans l'ammoniaque ; avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc, soluble à chaud ; avec l'acide picrique un précipité jaune, soluble à chaud ; avec le chlorure de platine un précipité jaune, lent à se former, soluble à chaud.

Réaction acidimétrique. — Corps neutre à l'hélianthine, acide à la phtaléine.

Une molécule de potasse neutralise à la phtaléine une molécule de bibromhydrate.



Cette équation peut servir au dosage.

Ex.: Prise d'essai = 0,365 ; trouvé = 0,364.

IODHYDRATES DE PIPÉRAZINE

L'acide iodhydrique donne également avec la pipérazine deux sels :

Le monoiodhydrate et le biiodhydrate.

MONOIODHYDRATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Ce sel résulte de l'union d'une molécule d'acide iodhydrique et d'une molécule de pipérazine en solution aqueuse.

Ce corps se présente en belles aiguilles allongées incolores, anhydres, retenant facilement de l'eau d'interposition.

Dosages pondéraux de l'iode à l'état d'iodure d'argent :

Théorie pour $\text{IH}(\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2)$. $\text{Pm} = 214$. Iode $\%$ = 59,34.

Trouvé : 1^o Prise d'essai = 0,350 ; AgI trouvé = 0,379, ce qui correspond à Iode o/o = 58,52. — Cristaux retenant de l'eau d'interposition.

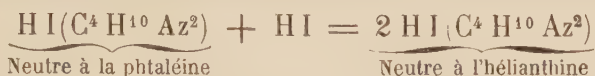
2^o Prise d'essai = 0,537 ; AgI trouvé = 0,587, ce qui correspond à Iode o/o = 59,07. — Cristaux maintenus à l'étuve à 100° pendant 6 heures.

Propriétés. — Corps soluble dans l'eau : 1 gr. en dissout 0 gr.94 à 20°. Soluble dans l'alcool, 1 gr. en dissout 0 gr.54 ; jaunit à 195° ; fond à 241°.

Ce sel donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune, à peu près insoluble dans l'ammoniaque ; avec l'iodure de potassium iodé un précipité gris noirâtre, soluble dans les acides, soluble à chaud ; avec le sous-acétate de plomb un précipité jaune, soluble à chaud ; avec le sulfate de cuivre un précipité vert qui passe au marron par un excès de réactif, le précipité est soluble dans les acides ; avec l'acide picrique un précipité jaune, soluble à chaud ; avec le bichlorure de mercure un précipité blanc rosé, soluble dans l'acide chlorhydrique ; avec le chlorure de platine un précipité noir, soluble à chaud.

Réaction alcalimétrique. — Corps neutre à la phtaléine, alcalin à l'hélianthine.

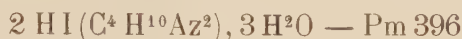
Une molécule d'acide iodhydrique neutralise à l'hélianthine une molécule de monoiodhydrate, selon l'équation suivante :



Cette réaction est quantitative.

Ex.: Prise d'essai = 0,450; trouvé = 0,449.

BIIODHYDRATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Sel obtenu comme les précédents par l'union de deux molécules d'acide iodhydrique et une de pipérazine, en solution aqueuse.

Ce corps cristallise avec trois molécules d'eau en aiguilles incolores transparentes; exposé au dessiccateur à acide sulfurique, il se décompose en mettant de l'iode en liberté.

Si on cherche à éliminer l'eau de cristallisation par la dessiccation à l'étuve, on ne tarde pas à constater l'altération du biiodhydrate, qui perd une certaine portion d'iode.

Ces cristaux sont en outre altérables avec le temps; sous l'action de la lumière, ils deviennent opalescents et se colorent en jaune par mise en liberté d'iode; conservés dans un flacon de verre jaune, leur altération est ralentie mais non arrêtée.

Dosage de l'iode :

Théorie pour

$2\text{HI}(\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2)$. Pm = 342. I % = 74,85

$2\text{HI}(\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2) 3\text{H}^2\text{O}$. Pm = 396. I % = 64,16. H^2O % = 13,63

Trouvé : 1° Prise d'essai = 0,640; AgI trouvé = 0,769, ce qui correspond à Iode o/o = 64,13. — Produit cristallisé.

2° Prise d'essai = 1,127; AgI trouvé = 1,502, ce qui correspond à Iode o/o = 72,11. — Cristaux maintenus à l'étuve à 100° pendant 6 heures.

3° Prise d'essai = 0,836; AgI trouvé = 1,098 ce qui cor-

respond à Iode o/o = 71,10. — Cristaux maintenus à l'étuve à 100° pendant 12 heures.

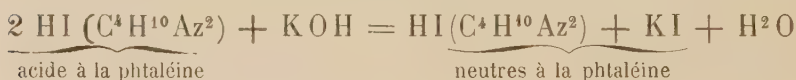
4° Prise d'essai = 0,626 ; AgI trouvé = 0,697, ce qui correspond à Iode o/o = 60,17. — Cristaux altérés, six mois après leur préparation.

Propriétés. — Sel très soluble dans l'eau : 1 gr. en dissout 2 gr. 25 à 20°. Soluble dans l'alcool : 1 gr. en dissout 0 gr. 54 ; brunit vers 65° ; fond à 304°.

Ce sel ne précipite pas par l'iodure de potassium iodé ; il donne avec le sulfate de cuivre un précipité brun marron, soluble dans les acides ; avec le bichlorure de mercure un précipité rouge vif, soluble dans un excès de réactif ; les réactions obtenues avec les autres réactifs sont comparables à celles données par le monoiodhydrate. Dans quelques-unes de ces réactions, il y a mise en liberté d'une petite quantité d'iode que l'on peut mettre en évidence grâce à sa solubilité dans le chloroforme.

Réaction acidimétrique. — Corps neutre à l'hélianthine, acide à la phtaléine.

Une molécule de potasse neutralise une molécule de biiodhydrate à la phtaléine, selon l'équation suivante :



Cette réaction peut servir au dosage.

Ex. : Prise d'essai = 0,415 ; trouvé = 0,415.



CHAPITRE II

Sels de Pipérazine d'acides de la deuxième famille

MONOSULFITE MONOPIPÉRAZINIQUE



L'action de l'acide sulfureux sur la pipérazine ne donne qu'un sel, le monosulfite, qui peut s'obtenir par l'union en solution aqueuse d'une molécule d'acide sulfureux et d'une molécule de pipérazine.

Ce corps cristallise avec une molécule d'eau en petites aiguilles incolores.

Dosages : L'acide sulfureux est transformé par l'eau bromée en acide sulfurique et dosé pondéralement à l'état de SO^4Ba .

Théorie pour :

$\text{SO}^3\text{H}^2(\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2)$. $\text{Pm} = 168$. $\text{SO}^3\text{H}^2\% = 48,80$

$\text{SO}^3\text{H}^2(\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2), \text{H}^2\text{O}$. $\text{Pm} = 186$. $\text{SO}^3\text{H}^2\% = 44,08$. $\text{H}^2\% = 9,67$

Trouvé : 1° Prise d'essai = 0,097 ; SO^4Ba trouvé = 0,119, ce qui correspond à $\text{SO}^3\text{H}^2\% = 43,16$. — Cristaux séchés à l'air libre.

2° Prise d'essai = 0,161 ; SO^4Ba trouvé = 0,200, ce qui correspond à $\text{SO}^3\text{H}^2\% = 43,71$. — Cristaux séchés dans le vide.

Propriétés. — Sel soluble dans l'eau : 1 gr. en dissout 0 gr. 80 à 20°. Presque insoluble dans l'alcool ; jaunit vers 180° ; charbonne vers 250°.

Ce sel ne précipite pas par l'iodure de potassium iodé, ni par le sulfate de cuivre ni par le bichlorure de mercure ; il donne avec le sous-acétate de plomb et le chlorure de baryum un précipité blanc, insoluble dans les acides ; avec le nitrate d'argent un précipité blanc, soluble dans l'acide nitrique ; avec l'acide picrique un précipité soluble à chaud.

Réaction acidimétrique. — Corps alcalin à l'hélianthine, acide à la phtaléine.

L'acide sulfureux donnant avec la phtaléine et l'hélianthine un virage incertain, on ne peut établir une équation acidimétrique permettant une détermination pondérale du corps mis en œuvre.

SULFATES DE PIPÉRAZINE

L'action de l'acide sulfurique sur la pipérazine donne deux sels : le monosulfate et le bisulfate.

MONOSULFATE MONOPIPÉRAZINIQUE

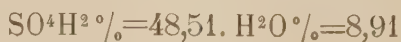
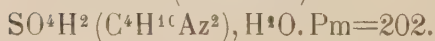


Lorsqu'on met en contact, en solution aqueuse, une molécule de pipérazine et une molécule d'acide sulfurique, on obtient une liqueur qui, évaporée au bain-marie, abandonne des cristaux de formule $\text{SO}^4\text{H}^2(\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2), \text{H}^2\text{O}$.

Ce sel perd très facilement son eau de cristallisation soit après 24 heures de simple exposition à l'exsiccateur à acide sulfurique, soit en quelques heures à l'étuve à 100°.

Dosages pondéraux de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte :

Théorie pour



Trouvé : 1° Prise d'essai = 0,350 ; SO^4Ba trouvé = 0,402, ce qui correspond à $\text{SO}^4\text{H}^2\%$ = 48,30. — Corps cristallisé.

2° Prise d'essai = 0,206 ; SO^4Ba trouvé = 0,260, ce qui correspond à $\text{SO}^4\text{H}^2\%$ = 53,02. — Corps exposé au dessiccateur pendant 24 heures.

3° Prise d'essai = 0,209 ; SO^4Ba trouvé = 0,265, ce qui correspond à $\text{SO}^4\text{H}^2\%$ = 53,12. — Corps maintenu à l'étuve à 100° pendant 3 heures.

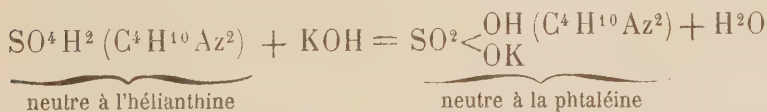
Exposé à l'exsiccateur à acide sulfurique durant 24 heures, ce corps a perdu 8,84 o/o de son poids ; maintenu 3 heures à l'étuve à 100°, il a perdu 8,90 o/o de son poids.

Propriétés. — Sel soluble dans l'eau : 1 gr. en dissout 1 gr. 54 à 20°. Peu soluble dans l'alcool : 1 gr. en dissout 0 gr. 17.

Ce sel ne précipite pas par le nitrate d'argent, ni par l'iodure de potassium iodé, ni par le sulfate de cuivre, ni par le bichlorure de mercure, mais donne avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc ; avec l'acide picrique un précipité jaune, soluble à chaud ; avec le chlorure de baryum un précipité blanc, insoluble dans les acides ; avec le chlorure de platine un précipité jaune, lent à se former, soluble à chaud.

Réaction acidimétrique. — Corps neutre à l'hélianthine, acide à la phtaléine.

Une molécule de potasse neutralise à la phtaléine une molécule de monosulfate selon l'équation suivante :



Cette réaction est très nette et peut être quantitative.

Ex. : Prise d'essai = 0,287 ; trouvé = 0,285.

BISULFATE MONOPIÉRAZINIQUE



En 1897, W. Hertz (1) obtenait le bisulfate de pipérazine en chauffant vers 250° de la pipérazine et de l'acide sulfurique concentré.

On peut le préparer plus simplement par l'union de deux molécules d'acide sulfurique et une de pipérazine en solution aqueuse, dans les mêmes conditions que le monosulfate. Ce sel cristallise anhydre, mais dans le deuxième mode d'obtention, il retient une petite quantité d'eau d'interposition.

Ces cristaux petits, incolores, s'altèrent à l'air et se colorent rapidement en jaune ; cette altération est due à l'action, sur la pipérazine, de la proportion considérable d'acide sulfurique que ce corps contient.

Dosages de l'acide sulfurique :

Théorie pour $(\text{SO}^4\text{H}^2)^2\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2. \text{Pm} 282. \text{SO}^4\text{H}^2\%$ = 69,50.

Trouvé : 1° Prise d'essai = 0,294 ; SO^4Ba trouvé = 0,471, ce qui correspond à $\text{SO}^4\text{H}^2\%$ = 67,36. — Corps cristallisé retenant de l'eau d'interposition.

2° Prise d'essai = 0,284 ; SO^4Ba trouvé = 0,467, ce qui correspond à $\text{SO}^4\text{H}^2\%$ = 69,15. — Corps exposé à l'exsiccateur.

3° Prise d'essai = 0,485 ; SO^4Ba trouvé = 0,798, ce qui correspond à $\text{SO}^4\text{H}^2\%$ = 69,20. — Corps maintenu à l'étuve à 100°.

Propriétés. — Sel soluble dans l'eau : 1 gr. dissout 0 gr. 86 de sel à 20°. Peu soluble dans l'alcool : 1 gr. en dissout 0 gr. 12 ; fond à 194°.

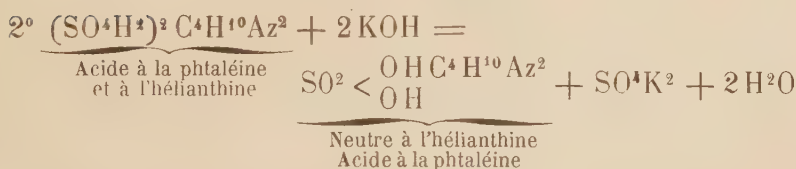
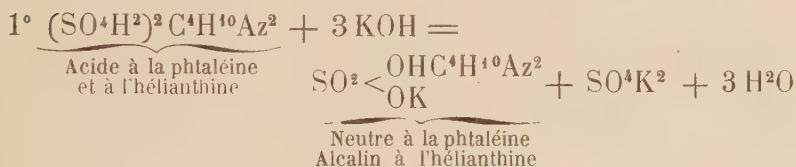
(1) W. HERTZ, D. Ch. G., t. 30, p. 1584. *Bull. Soc. chim.* (3°), t. 18, p. 1108,

Ce sel donne avec les différents réactifs employés les mêmes réactions que le monosulfate de pipérazine.

Réactions acidimétriques. — Corps acide à la phtaléine et à l'hélianthine.

Pour neutraliser une molécule de ce sel à la phtaléine, il faut trois molécules de potasse; vis-à-vis de l'hélianthine deux molécules suffisent.

Voici les équations qui expriment ces données :



Ces deux réactions sont quantitatives.

Ex.: 1° Prise d'essai = 0,338; trouvé = 0,336 à la phtaléine.

2° Prise d'essai = 0,315; trouvé = 0,314 à l'hélianthine.

Lorsque, en opérant de la même façon que pour l'obtention des deux sels précédents, on met en contact une molécule d'acide sulfurique et deux molécules de pipérazine, on obtient un produit pâteux au milieu duquel on aperçoit quelques petits cristaux.

Si, par filtration et lavage à l'alcool étendu, on isole ces cristaux, l'analyse révèle qu'ils sont constitués par du monosulfate monopipérazinique de formule $\text{SO}^4 \text{H}^2 (\text{C}^4 \text{H}^{10} \text{Az}^2)$, H^2O ; ce sel se trouve donc en contact avec un excès de pipérazine.

Il semblerait que l'opération ci-dessus puisse donner naissance au corps $\text{SO}^4 \text{H}^2 (\text{C}^4 \text{H}^{10} \text{Az}^2)^2$ comparable aux sels halogénés obtenus dans le chapitre précédent : $\text{RH} (\text{C}^4 \text{H}^{10} \text{Az}^2)$.

En réalité, l'affinité chimique de l'acide sulfurique se trouve très affaiblie par l'introduction d'une molécule de pipérazine ; elle est alors insuffisante pour permettre la combinaison avec la deuxième molécule de pipérazine. Des mesures thermochimiques donneraient probablement l'explication mathématique de ce phénomène que je signale seulement ici.

CHAPITRE III

Sels de pipérazine d'acides de la 3^e famille

AZOTATES DE PIPÉRAZINE

L'acide azotique se combine à la pipérazine pour donner deux azotates : le monoazotate et le biazotate.

MONOAZOTATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Ce sel s'obtient par l'union en solution aqueuse d'une molécule d'acide azotique et d'une molécule de pipérazine.

Il se présente sous la forme de cristaux en aiguilles incolores transparentes, anhydres, de formule $\text{Az O}^3 \text{ H (C}^4 \text{ H}^{10} \text{ Az}^2)$.

Maintenus dans le vide sur l'acide sulfurique ou à l'étuve à 100°, ils ne subissent aucune modification.

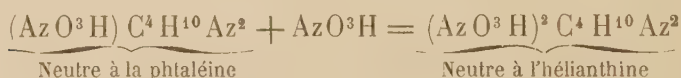
Propriétés. — Sel peu soluble dans l'eau : 1 gr. en dissout 0 gr. 36 à 20°. Insoluble dans l'alcool ; fond à 206°, charbonne à 232°.

Ce sel ne donne pas de précipité avec le nitrate d'argent, le sous-acétate de plomb, le chlorure de baryum, le perchlorure de fer ; il donne avec l'iodure de potassium iodé un précipité gris noirâtre, soluble dans les acides ; avec le sulfate de cuivre un précipité bleu peu abondant, soluble dans les acides ; avec l'acide picrique un précipité jaune, soluble à chaud ; avec le bichlorure de mercure un précipité blanc, soluble

dans les acides ; avec le chlorure de platine un précipité jaune, soluble à chaud ; avec le sulfate ferreux et l'acide sulfurique une coloration brune.

Réaction alcalimétrique. — Corps neutre à la phthaléine, alcalin à l'hélianthine.

Une molécule d'acide azotique neutralise une molécule de monoazotate monopipérazinique à l'hélianthine, selon l'équation suivante :



Cette réaction est quantitative.

Ex.: Prise d'essai = 0,127 ; trouvé = 0,126

BIAZOTATE MONOPIPÉRAZINIQUE



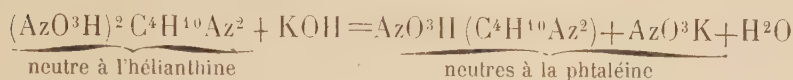
Le mode de préparation de ce sel est identique à celui du monoazotate. Ce sel cristallise anhydre en aiguilles fines, incolores ; il ne subit aucune modification dans le vide, ni à l'étuve à 100°.

Propriétés. — Sel peu soluble dans l'eau : 1 gramme en dissout 0 gr. 38 à 20°. Insoluble dans l'alcool ; fond à 230° ; charbonne vers 232°.

Ce sel ne donne pas de précipité avec l'azotate d'argent, l'iodure de potassium iodé, le sous-acétate de plomb, le sulfate de cuivre, le chlorure de baryum, le bichlorure de mercure, ; il précipite par l'acide picrique et le chlorure de platine et donne, avec le sulfate ferreux et l'acide sulfurique, une coloration brune.

Réaction acidimétrique. — Corps acide à la phthaléine, neutre à l'hélianthine.

Une molécule de potasse neutralise à la phtaléine une molécule de biazotate.



Cette réaction peut servir au dosage.

Ex.: Prise d'essai = 0,80 ; trouvé = 0,80.

PHOSPHATES DE PIPÉRAZINE

Les phosphates de pipérazine sont au nombre de deux : le monophosphate et le biphosphate.

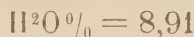
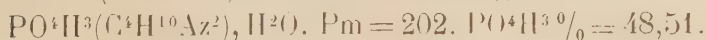
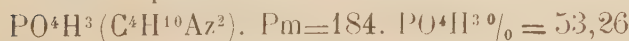
MONOPHOSPHATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Ce sel s'obtient par l'action d'une molécule d'acide phosphorique sur une molécule de pipérazine en solution aqueuse. Il se présente sous la forme de très petites écailles. Exposé à l'exsiccateur, il ne change pas de poids. Maintenu à l'étuve à 100°, il perd 8,89 o/o de son poids. En opérant avec des solutions alcooliques des divers composants, on obtient un sel anhydre pulvérulent.

Dosages pondéraux de l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie :

Théorie pour



Trouvé : 1° Prise d'essai = 0,176 ; $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$ trouvé = 0,096, ce qui correspond à $\text{PO}^4\text{H}^3 \% = 48,21$. — Corps cristallisé.

2° Prise d'essai = 0,220 ; $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$ trouvé = 0,132, ce

qui correspond à $\text{PO}^4\text{H}^3 \text{ } \%$ = 52,97. — Corps pulvérulent obtenu avec des solutions alcooliques.

3° Prise d'essai = 0,199 ; $\text{P}^2\text{O}^5\text{Mg}^2$ trouvé = 0,119, ce qui correspond à $\text{PO}^4\text{H}^3 \text{ } \%$ = 52,79. — Corps cristallisé mais desséché à l'étuve à 100°. Maintenu à l'étuve à 100° pendant 12 heures, ce corps a perdu 8,87 o/o d'eau.

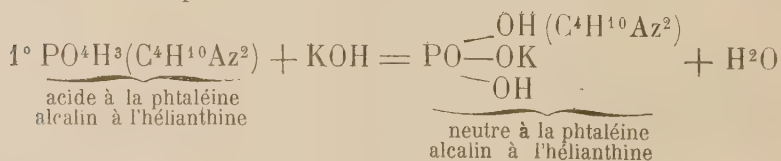
Propriétés. — Sel peu soluble dans l'eau : 1 gr. en dissout 0 gr. 18 à 20°. Insoluble dans l'alcool ; fond à 290°.

Ce sel donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune, soluble dans l'acide nitrique et l'ammoniaque ; avec l'iodure de potassium iodé un précipité soluble dans les acides ; avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc ; avec le sulfate de cuivre un précipité bleuâtre, soluble dans les acides ; avec l'acide picrique un précipité soluble à chaud ; avec le chlorure de baryum un précipité blanc soluble dans les acides, avec le bichlorure de mercure un précipité blanc, soluble dans les acides ; avec le chlorure de platine un précipité jaune, lent à se former, soluble à chaud ; avec la mixture magnésienne un précipité soluble dans l'acide acétique ; avec le nitromolybdate d'ammoniaque un précipité favorisé par la chaleur.

Réaction acidimétrique et alcalimétrique. — Corps acide à la phtaléine, alcalin à l'hélianthine.

Une molécule de potasse neutralise à la phtaléine une molécule de monophosphate ; vis-à-vis de l'hélianthine, il faut une molécule d'acide phosphorique pour atteindre la neutralisation.

Voici les équations :





Titration d'après la première équation :

Prise d'essai = 0,107 ; trouvé = 0,107.

Titration d'après la deuxième équation :

Prise d'essai = 0,120 ; trouvé = 0,118.

BIPHOSPHATE MONOPIPÉRAZINIQUE



La préparation de ce sel est semblable à celle du monophosphate. Il cristallise en gros cristaux tabulaires anhydres, retenant un peu d'eau d'interposition qu'on peut leur enlever par pulvérisation et exposition prolongée au dessiccateur à acide sulfurique ou par un séjour de quelques heures à l'étuve à 100°.

Dosages de l'acide phosphorique :

Théorie pour



Trouvé : 1° Prise d'essai = 0,263 ; $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$ trouvé = 0,214, ce qui correspond à $\text{PO}^4\text{H}^3 \text{ } \frac{0}{100} = 68,74$.

2° Prise d'essai = 0,218 ; $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$ trouvé = 0,171, ce qui correspond à $\text{PO}^4\text{H}^3 \text{ } \frac{0}{100} = 69,25$. — Cristaux privés de leur eau d'interposition.

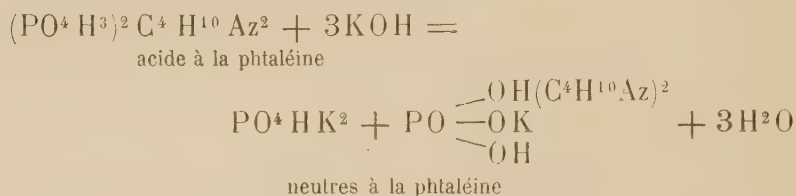
Propriétés. — Sel soluble dans l'eau : 1 gr. en dissout 0 gr. 54 à 20°. Insoluble dans l'alcool ; ne fond que sur une lame de platine portée au rouge.

Ce sel ne précipite pas par l'iodure de potassium iodé, par le sulfate de cuivre, par le chlorure de baryum, par le bichlorure de mercure ; il donne avec le nitrate d'argent un précipité soluble dans l'acide nitrique et l'ammoniaque ; avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc ; avec l'acide

picrique un précipité jaune, soluble à chaud ; avec le chlorure de platine un précipité jaune lent à se former, soluble à chaud.

Réaction acidimétrique. — Corps acide à la phtaléine, neutre à l'hélianthine.

Trois molécules de potasse neutralisent à la phtaléine une molécule de biphosphate selon l'équation suivante :



Cette réaction peut servir au dosage.

Ex.: Prise d'essai = 0,210 ; trouvé = 0,208.

MONOARSÉNITE MONOPIPÉRAZINIQUE



Ce sel résulte de l'union d'une molécule d'acide arsénieux et d'une molécule de pipérazine.

Il cristallise difficilement ; la solution évaporée presque à siccité se prend par refroidissement en masse à cassure cristalline.

Repris par l'eau bouillante puis abandonné à cristallisation, ce corps donne des cristaux mal formés, blanchâtres.

Les dosages à l'iode, relatés ci-dessous, paraissent indiquer un excès d'acide arsénieux non combiné retenu dans cette masse.

Dosages à l'iode :

1° Prise d'essai = 0 gr. 194, correspondant à 30 cc. 8 de solution d'iode décijnormale.

Trouvé 34 cc., correspondant à 0 gr. 214 d'AsO³H³ (C⁴H¹⁰Az²).

2° Prise d'essai = 0 gr. 230, correspondant à 36 cc. 6 de solution d'iode décinormale.

Trouvé 40 cc. 5, correspondant à 0 gr. 255 d' AsO^3H^3 ($\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2$).

Propriétés. — Sel très peu soluble dans l'eau froide. Insoluble dans l'alcool ; fond à 280°.

Réaction acidimétrique. — Corps acide à la phtaléine, alcalin à l'hélianthine.

L'acide arsénieux donne avec la phtaléine et l'hélianthine un virage incertain ; il n'est pas possible d'établir une équation acidimétrique permettant une détermination pondérale du corps mis en œuvre.

ARSÉNIATES DE PIPÉRAZINE

L'acide arsénique réagit sur la pipérazine pour donner deux sels : le monoarséniate et le biarséniate.

MONOARSÉNIATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Ce sel résulte de l'union d'une molécule d'acide arsénique et d'une molécule de pipérazine en solution aqueuse. Il cristallise avec une molécule d'eau en cristaux tabulaires opalescents ; à l'étuve à 100° il s'effleurit et constitue une poudre blanche de formule $\text{AsO}^4\text{H}^3(\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2)$.

Dosage pondéral de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien :

Théorie pour

$\text{AsO}^4\text{H}^3(\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2)$. Pm = 228 ; As % = 32,93.

$\text{AsO}^4\text{H}^3(\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2), \text{H}^2\text{O}$. Pm = 246 ;

As % = 30,49. H^2O % = 7,31.

Trouvé :

1° Prise d'essai = 0,210 ; AsO^4Mg (AzH^4), $\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O} = 0,162$, ce qui correspond à $\text{As} \% = 30,44$. — Corps cristallisé.

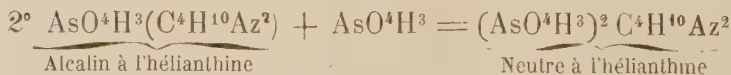
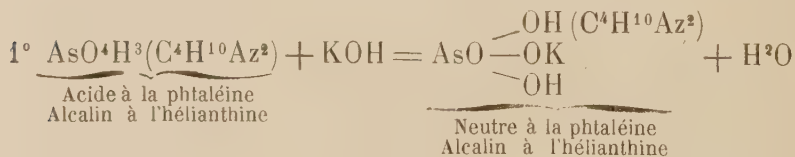
2° Prise d'essai = 0,324 ; AsO^4Mg (AzH^4), $\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O} = 0,250$, ce qui correspond à $\text{As} \% = 30,45$. — Corps cristallisé.

3° Prise d'essai = 0,300 ; AsO^4Mg (AzH^4), $\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O} = 0,247$, ce qui correspond à $\text{As} \% = 32,50$. — Corps desséché à l'étuve à 100° .

Propriétés. — Sel soluble dans l'eau : 1 gr. dissout 0 gr. 75 de sel à 20° . Insoluble dans l'alcool ; fond à 250° .

Ce sel ne précipite pas avec l'iodure de potassium iodé, avec le chlorure de baryum, avec le bichlorure de mercure ; il donne, avec le nitrate d'argent, un précipité rouge brique, soluble dans l'acide nitrique et l'ammoniaque ; avec le sous-acétate de plomb, un précipité blanc ; avec l'acide picrique, un précipité jaune, soluble à chaud ; avec le chlorure de platine, un précipité jaune, lent à se former, soluble à chaud.

Réaction alcalimétrique et acidimétrique. — Sel acide à la phthaléine, alcalin à l'hélianthine. En présence de la phthaléine une molécule de potasse neutralise une molécule de monoarséniate ; vis-à-vis de l'hélianthine une molécule d'acide arsénique la neutralise. Ces données sont exprimées dans les deux équations qui suivent :



Titrage d'après la première équation :

Prise d'essai = 0,467 ; trouvé = 0,467.

Titrage d'après la deuxième équation :

Prise d'essai = 0,450 ; trouvé = 0,447.

BIARSÉNIATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Préparation identique à celle du monoarséniate. Ce sel cristallise en gros cristaux anhydres incolores qui ne sont modifiés ni par une exposition au dessiccateur à acide sulfurique, ni par le séjour à l'étuve à la température de 100°.

Dosage de l'arsenic :

Théorie pour $(\text{AsO}^4\text{H}^3)^2\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2$. $\text{Pm} = 370$. $\text{As}\% = 40,54$.

Trouvé : 1° Prise d'essai = 0,305 ; $\text{AsO}^4\text{Mg}(\text{AzH}^4)$, $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ trouvé = 0,313, ce qui correspond à $\text{As}\% = 40,50$.

2° Prise d'essai = 0,267 ; AsO^4 , $\text{Mg}(\text{AzH}^4)$, $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ trouvé = 0,274, ce qui correspond à $\text{As}\% = 40,50$, cristaux exposés au dessiccateur.

3° Prise d'essai = 0,220 ; $\text{AsO}^4\text{Mg}(\text{AzH}^4)$, $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ trouvé = 0,226, ce qui correspond à $\text{As}\% = 40,55$, cristaux exposés à l'étuve à 100°.

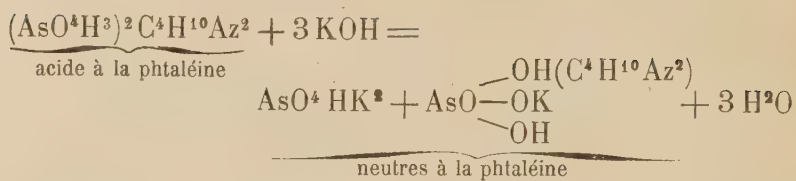
Propriétés. — Sel soluble dans l'eau: 1 gr. dissout 1 gr. 55 de sel à 20°. Insoluble dans l'alcool; fond à 275°.

Ce sel ne précipite pas par l'iodure de potassium iodé ni par le chlorure de baryum, ni par le bichlorure de mercure; il donne, avec le nitrate d'argent, un précipité soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque; avec l'acide picrique, un précipité jaune, soluble à chaud; avec le chlorure de platine, un précipité jaune, soluble à chaud.

Réaction acidimétrique. — Corps acide à la phtaléine, neutre à l'hélianthine.

Trois molécules de potasse neutralisent à la phtaléine une molécule de biarséniate.

Voici les réactions :



Cette réaction est quantitative.

Ex. : Prise d'essai = 0,226 ; trouvé = 0,225.

CHAPITRE IV

Quelques sels organiques de la pipérazine

En mettant en présence des acides organiques monobasiques avec la pipérazine, je n'ai pu obtenir, comme avec la plupart des acides minéraux, deux séries de sels ; ceux que j'ai préparés résultent de l'union de deux molécules d'acide avec une molécule de pipérazine ; leur constitution est donc comparable à celle des benzoate, salicylate, méthylarsinate de pipérazine précédemment cités.

Avec un acide dibasique tel que l'acide oxalique, les sels obtenus sont un monooxalate et un dioxalate à rapprocher des monosulfate et disulfate monopipéraziniques.

BIACÉTATE MONOPIPÉRAZINIQUE



W. Hertz (1) obtint le biacétate monopipérazinique en distillant un mélange de chlorhydrate de pipérazine et d'acétate de sodium.

Un mode d'obtention plus facile consiste en l'union de deux molécules d'acide acétique et d'une de pipérazine en solution aqueuse.

Ce sel cristallise en paillettes anhydres incolores de formule $(\text{CH}^3\text{COOH})^2 \text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2$.

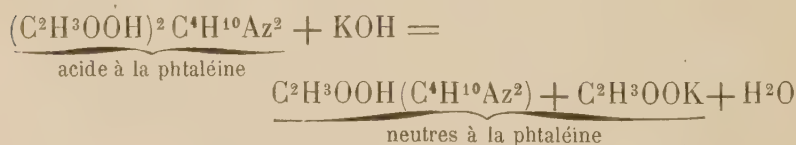
(1) W. HERTZ, 1897. D. Ch. G. t. 30, p. 1584. *Bull. Soc. chimique* (3^e) t. 18 p. 1108.

Propriétés. — Sel soluble dans l'eau : 1 gr. dissout à 20° 0 gr. 45 de sel. Peu soluble dans l'alcool : 1 gr. dissout à 20° 0 gr. 10 de sel. Se volatilise à 170°.

Ce sel ne précipite pas par le nitrate d'argent, ni par l'iodure de potassium iodé, ni par le sous-acétate de plomb, ni par le sulfate de cuivre ; mais donne avec l'acide picrique un précipité jaune, soluble à chaud ; avec le bichlorure de mercure un précipité blanc, soluble dans les acides ; avec le chlorure de platine un précipité jaune, soluble à chaud.

Réaction alcalimétrique. — Corps acide à la phthaléine, alcalin à l'hélianthine.

Une molécule de potasse neutralise à la phthaléine une molécule de biacétate monopipérazinique, comme si la réaction ci-dessous se passait :



Prise d'essai = 0,067 ; trouvé = 0,069 en présence de la phthaléine.

Le virage à l'hélianthine ne peut servir à une détermination quantitative il en est d'ailleurs de même pour le bipropionate et le bibutyrate qui vont être étudiés.

BIPROPIONATE MONOPIPERAZINIQUE (CH³ — CH² — CO²H)² C⁴H¹⁰Az². — Pm = 234

Ce sel résulte de l'union de deux molécules d'acide propionique et d'une molécule de pipérazine en solution aqueuse.

Il cristallise en houppes soyeuses blanches.

Si, dans les mêmes conditions, on veut obtenir un mono-propionate, en mettant en contact une molécule d'acide pro-

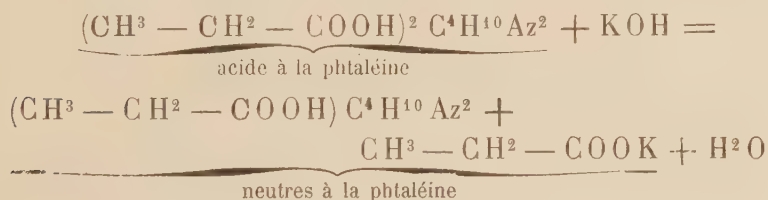
pionique et une de pipérazine, le mélange évaporé laisse déposer quelques cristaux au milieu d'une masse semi-fluide; si on lave rapidement ces cristaux à l'alcool absolu et qu'on les recueille sur un filtre, on constate qu'ils ont la formule $(\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{COOH})^2 \text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2$.

On se trouve donc en présence de bipropionate en contact avec un excès de pipérazine.

Propriétés. — Le bipropionate est soluble dans son poids d'eau à 20° et dans 8 fois son poids d'alcool. Ce sel fond à 125°.

Réaction acidimétrique. — Corps acide à la phtaleïne, alcalin à l'hélianthine.

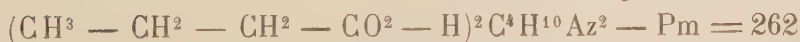
Une molécule de potasse neutralise à la phtaléine une molécule de bipropionate



Titration à la phtaléine.

Prise d'essai = 0,069; trouvé = 0,070.

BIBUTYRATE MONOPIPÉRAZINIQUE

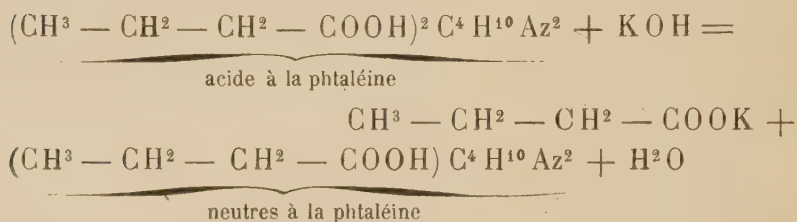


L'acide butyrique réagit sur la pipérazine pour donner un seul sel, le bibutyrate monopipérazinique qui cristallise en paillettes incolores brillantes. Lorsqu'on veut préparer le monobutyrate, il se forme, comme pour le sel précédent, du bibutyrate noyé dans un excès de pipérazine.

Propriétés. — L'eau et l'alcool dissolvent abondamment ce sel; son point de fusion est 114°.

Réaction acidimétrique. — Corps acide à la phthaléine, alcalin à l'hélianthine.

Une molécule de potasse neutralise à la phthaléine une molécule de bibutyrate



Titrage à la phthaléine.

Prise d'essai = 0,061 ; trouvé = 0,060.

OXALATES DE PIPÉRAZINE

De l'action de l'acide oxalique sur la pipérazine, il résulte deux sels : le monooxalate et bioxalate de pipérazine.

MONOOXALATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Lorsqu'on met en contact, en solution aqueuse, une molécule d'acide oxalique et une molécule de pipérazine, on aperçoit dans la liqueur tout d'abord un louche, puis un précipité cristallin abondant qui se dépose rapidement. Ce précipité qui se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, est constitué par des cristaux microscopiques de monooxalate monopipérazinique de formule $\text{C}^2 \text{O}^4 \text{H}^2 (\text{C}^4 \text{H}^{10} \text{Az}^2)$.

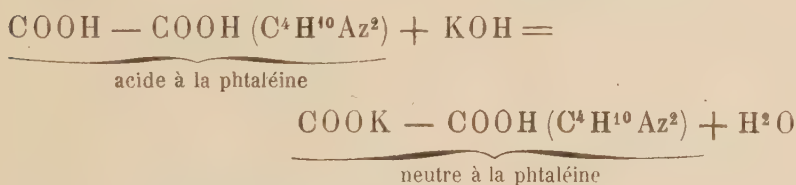
Propriétés. — Sel peu soluble dans l'eau, une partie se

dissout dans 125 à 20°. Insoluble dans l'alcool. Chauffé sur une lame de platine il se volatilise sans fondre.

Ce sel ne précipite pas par l'iodure de potassium iodé ni par le sulfate de cuivre, ni par le chlorure de baryum, ni par le bichlorure de mercure ; il donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, soluble dans l'acide nitrique concentré ; avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc insoluble ; avec l'acide picrique un précipité jaune, soluble à chaud ; avec le chlorure de platine un précipité jaune, soluble à chaud.

Réaction acidimétrique. — Sel acide à la phtaléine et sensiblement neutre à l'hélianthine.

Une molécule de potasse neutralise à la phtaléine une molécule de monoxalate.



Titrage d'après cette équation.

Prise d'essai = 0,138 ; trouvé = 0,134.

BIOXALATE MONOPIPÉRAZINIQUE



Si on met en contact, en solution aqueuse, deux molécules d'acide oxalique et une molécule de pipérazine, on observe, comme dans la préparation du monooxalate monopipérazinique, tout d'abord un louche puis un précipité abondant cristallin qui est constitué par du bioxalate monopipérazinique. Ce sel est cristallisé en cristaux microscopiques anhydres, de formule



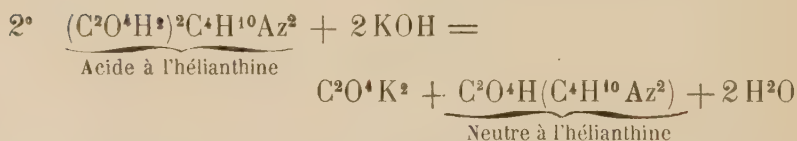
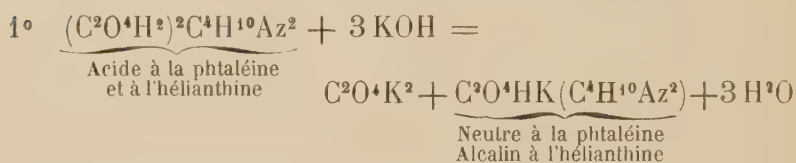
Propriétés. — Sel peu soluble dans l'eau, une partie se dissout dans 110 à 20°. Insoluble dans l'alcool ; chauffé sur une lame de platine, il se volatilise sans fondre.

Ce sel donne avec les différents réactifs employés les mêmes réactions que le monooxalate monopipérazinique.

Reactions acidimétriques. — Corps acide à la phtaléine et à l'hélianthine.

Trois molécules de potasse neutralisent une molécule de bioxalate à la phtaléine ; vis-à-vis de l'hélianthine deux molécules d'alcali suffisent.

Les équations suivantes expriment ces données :

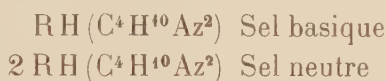


Dosage d'après la 1^{re} équation.

Prise d'essai = 0,193 ; trouvé = 0,193.

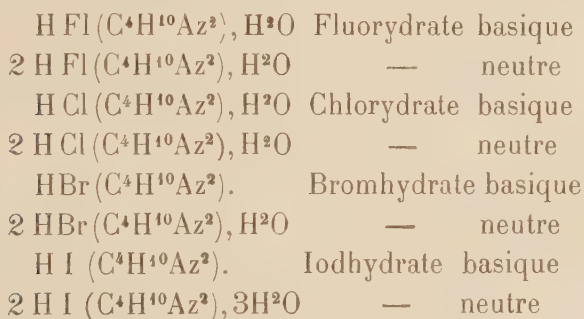
CONCLUSIONS

La pipérazine possède une bibasicité qui laissait entrevoir la possibilité de la formation de deux séries de sels de formule générale



J'ai, en effet, obtenu le plus généralement ces deux séries de sels. Voici l'énumération des corps que j'ai préparés :

1° Avec les acides de la 1^{re} famille :

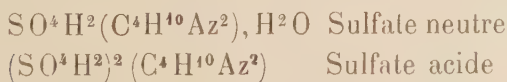


2° Avec les acides de la 2^e famille :

Un seul sulfite

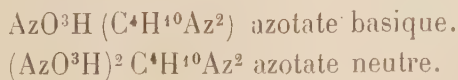


Mais deux sulfates



3° Avec les acides de la 3^e famille :

Deux azotates



Deux phosphates

$\text{PO}^4\text{H}^3 (\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2), \text{H}^2\text{O}$ phosphate neutre.

$(\text{PO}^4\text{H}^3)^2 \text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2$ phosphate acide.

Un seul arsénite

$(\text{AsO}^3\text{H}^3) \text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2$ arsénite neutre.

Deux arséniates

$\text{AsO}^4\text{H}^3 (\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2), \text{H}^2\text{O}$ arséniate neutre.

$(\text{AsO}^4\text{H}^3)^2 \text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2$ arséniate acide.

4° Avec les acides organiques monobasiques, du moins avec les trois que j'ai employés : acide acétique, propionique et butyrique, je n'ai obtenu qu'un seul sel à deux molécules d'acide pour une de base, ce sont : les biacétate, bipropionate, bibutyrate. Avec un acide organique biacide : l'acide oxalique, j'ai pu préparer les deux sels : le monooxalate et le bioxalate comparables aux monosulfate et bisulfate.

Les sels de pipérazine précédents peuvent s'obtenir avec la plus grande facilité par l'union de l'acide et de la base en solution aqueuse et en proportions déterminées.

Les uns sont à caractère basique, d'autres à caractère acide, certains possèdent une neutralité qui est surtout théorique, car elle ne se manifeste pas si on l'examine vis-à-vis de certains réactifs colorants employés habituellement en acidimétrie ou alcalimétrie.

Il est en effet curieux de constater que les sels basiques de formule générale $\text{RH} (\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2)$ sont, en réalité, neutres à la phtaléine du phénol, la basicité étant simplement décelée à l'hélianthine A ; alors que les sels neutres de formule $2 \text{RH} (\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2)$ possèdent une réaction acide vis-à-vis du premier colorant et sont neutres seulement en présence du second. L'examen de telles réactions est encore d'un intérêt plus grand si l'on examine les sels obtenus avec les acides de la 3^{me} famille ; j'insiste tout particulièrement sur le caractère à

la fois basique et acide du monophosphate monopipérazinique et du monoarséniate monopipérazinique, corps qui se trouvent être à la fois acides, vis-à-vis de la phthaléine du phénol et basiques vis-à-vis de l'hélianthine A.

Ces réactions alcalimétriques et acidimétriques m'ont paru dignes d'être développées d'une façon spéciale après l'étude de chaque sel.

Enfin, les chaleurs de formation de ces sels mériteraient d'être étudiées; étant donné le caractère basique de la pipérazine, il est permis d'entrevoir que les résultats fournis par ces recherches seraient des plus instructifs.

Vu: bon à imprimer :

Montpellier, le 3 juillet 1908.

Le Président de la Thèse,

F. JADIN.

Vu :

Montpellier, le 3 juillet 1908.

Le Directeur,

G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 3 juillet 1908.

Le Recteur,

Ant. BENOIST.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- Astruc.** — *Thèse pharmacien supérieur*. Montpellier, 1900, p. 24.
— *Bull. Soc. chim.*, 1905 (3^e), t. 33, p. 803 et 839.
— — — 1906 (3^e), t. 33, p. 169.
— *C. R.*, t. 140, p. 727.
— *Bull. Soc. chim.* (4^e), t. I, p. 436 (1907).
- Attaix.** — *Thèse doctorat médecine*. Paris, 1896.
- Aubouy.** — *Bull. Soc. chim.* (4^e), t. 1, p. 435 (1907).
- Berthelot.** — *C. R.*, t. 129, p. 695.
- Berthelot et Jungfleisch.** — *Traité de chimie organique*.
- Burdinat.** — *Thèse doctorat en pharmacie*. Montpellier, 1907.
p. 43.
- Cloëz.** — *C. R.*, 1843, p. 213.
- Colson et Darzens.** — *C. R.*, t. 128, p. 250.
- Gabriel.** — *Bull. Soc. chim.*, 1905 (3^e), t. 36, p. 1041.
- Hertz (W.).** — *D. Ch. G.*, t. 30, p. 1584. *Bull. Soc. chim.* (3^e),
t. 18, p. 1108.
- Hoffmann.** — *C. R.*, t. 46, p. 255.
— *D. Ch. G.*, t. 23, p. 3297-3723. *Bull. Soc. chim.* (3^e), t. 3, p. 678;
t. 6, p. 48-49-458.
- Ladenburg et Abel.** — *D. Ch. G.*, t. 21, p. 758-2706. *Bull. Soc. chim.*, (2^e), t. 50, p. 443. (3^e), t. 1, p. 339.
- Majert et Schmidt.** — *D. Ch. G.*, t. 23, p. 3718; t. 24, p. 241. --
Bull. Soc. chim. (3^e), t. 6, p. 51 et 458.
- Schmidt et Wichmann.** — *D. Ch. G.*, t. 24, p. 3237. — *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 1892, t. 8, p. 146.
- Wurtz.** — *Dictionnaire de Chimie*, 2^e Supplément.
-

